

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-079206

(43)Date of publication of application : 11.04.1987

(51)Int.Cl.

C08F 20/12  
B29C 43/00  
B29C 45/00  
C08F 2/02

(21)Application number : 60-216152

(71)Applicant : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1985

(72)Inventor : NAGAI HARUO  
SUZUKI TETSUO  
SATO KAZUHIRO  
MATSUMARU SHIGEO  
MOCHIZUKI AKIHIRO

### (54) PRODUCTION OF MOLDED ARTICLE OF METHACRYLATE RESIN

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a molded article of a crosslinked resin having excellent physical properties such as heat-resistance, solvent-resistance, etc., without lowering the transparency of the resin, easily, by partly polymerizing a mixture of a resin raw material and a specific amount of a crosslinking agent and molding the partially polymerized mixture.

**CONSTITUTION:** A mixture composed of (A) a resin raw material selected from an alkyl methacrylate monomer, an  $\alpha,\beta$ -ethylenic unsaturated monomer mixture composed mainly of an alkyl methacrylate and a syrup containing said polymer and (B) 2W250pts.wt. (based on 100pts. of the resin raw material) of a crosslinking agent (e.g. 1,3-propylene glycol dimethacrylate) is partly polymerized to obtain a molding material composed of a partly crosslinked gelatinous polymer having a total polymer content of  $\leq 80(\text{wt})\%$  and higher than the polymer content in the above mixture by 4W65%. The molding material is molded by injection molding, compression molding or transfer molding.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-79206

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)4月11日

C 08 F 20/12  
B 29 C 43/00  
45/00

1 0 2

7639-4F

7179-4F ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 メタクリル系樹脂成形物品の製造方法

⑮ 特 願 昭60-216152

⑯ 出 願 昭60(1985)10月1日

⑰ 発 明 者 長 井 晴 夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑰ 発 明 者 鈴 木 鉄 男 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑰ 発 明 者 佐 藤 一 広 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内

⑰ 出 願 人 協和ガス化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3丁目8番2号

⑰ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

メタクリル系樹脂成形物品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料 100重量部当たり2~250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料を射出成形法または圧縮成形法または移送成形法により成形することを特徴とするメタクリル系樹脂成形物品の製造方法。

(2) アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1~4である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 樹脂原料 100重量部当りの架橋剤量が4~150重量部であり、かつ重合体の含有率が前記混合物中の重合体含有率よりも10~65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなる特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(4) アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである特許請求の範囲第2項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、メタクリル系樹脂成形物品の製造方法に関するものである。詳しく述べると、架橋された成形物を得るためのメタクリル系樹脂成形物品の製造方法に関するものである。

従来の技術

一般に、メチルメタクリレートを主成分とするメタクリル系樹脂は、その優れた耐熱性および卓越した透明性により照明用カバー、自動車用部品、看板、装飾品、雑貨等種々の分野で用いられているが、前記メタクリル系樹脂は線状重合体であるために、耐熱性、耐溶剤性、耐衝撃性、表面硬度

が不充分であるという欠点があった。例えば、耐熱性に関しては100℃程度が限界であり、耐熱性を必要とする各分野からの要求には充分応えられないのが現状である。例えば、自動車用部品としてのヘッドランプ用カバーとしては使用できず、またテールランプの場合、従来品に比べてランプ自体の大型化あるいは照度増大からくる発熱量の増加およびコスト低減に伴う薄肉化の両面から耐熱性の向上が要求され、また自動車、二輪車（オートバイ）のメーターカバー、太陽熱エネルギー利用の温水器カバー等直射日光下での温度が非常に上昇する部品への用途の広がりが期待されるので、水の沸点以上でも充分耐え得るメタクリル系樹脂の開発が期待されている。

従来、メタクリル系樹脂の耐熱性向上を目的として、メチルメタクリレートと $\alpha$ -メチルスチレンを共重合させる方法（米国特許第3,135,723号）、メチルメタクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレンおよび無水マレイン酸を共重合させる方法（特公昭45-31,953号、特公昭49-10,156号）、メチルメ

タクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびマレインミドを共重合させる方法（特開昭48-95,490号）等数多くの方法が提案されている。

しかしながら、これらの方法はいずれも耐熱性は向上するものの、重合速度が著しく遅かったり、重合率が上昇せずに高い重合率が得られなかったり、また比較的短時間で効率よく重合体が得られても、重合体の帯色が強く、透明性、耐候性、表面硬度、機械的強度等が低下するなど一長一短で、工業的生産が極めて難かしく、実用化に至っていないのが現状である。

一方、一般に線状重合体に架橋構造を導入すれば、耐熱性、耐溶剤性等が向上することは考えられるが、架橋重合体は、すでに三次元構造を形成しているので、この架橋重合体を射出成形法、押出成形法、移送成形法により成形することは不可能である。また、鋳込重合法により成形する場合には、ボイド、発泡等を生じ易いので複雑な形状のものは成形できないだけでなく、その生産性も低いという欠点がある。

児玉等は高分子化学第27巻第297号第65頁以下に「橋かけ重合体の成形性改良の方向として、官能基間の距離の長いものを使用し、かなりの程度モノマーが存在する状態で、たとえば、第1段重合を終了したところで（重合率90%以上）成形し、それから、第2段重合を行なって重合を完結する方法も可能である。」と記載している。しかしながら、その具体例についての記載はなく、その上児玉等の記載の基づく本発明者の追試によれば、第1段重合を終了したのち金型中で加熱圧縮成形したところ試料は固化するものの流動せず粉状となり、全く成形性を示さない。従って、児玉等の記載にある成形とは極めて単純な曲げ加工程度を意味し、本発明の目的とする流動を伴う成形とは本質的に同意義ではない。

発明が解決しようとする問題点

したがって、本発明の目的は、新規なメタクリル系樹脂成形物品の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、架橋されたメタクリル系樹脂成形物品の製造方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、透明性を低下させることなく耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた架橋されたメタクリル系樹脂成形物品の製造方法を提供することにある。さらには透明性を低下させることなく、耐熱性、耐溶剤性等の物性に優れた架橋されたメタクリル系樹脂成形物品を容易に製造する方法を提供することにある。

これらの諸目的は、（A）アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含むシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および（B）該樹脂原料100重量部当り2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料を射出成形法または圧縮成形法または移送成形法により成形することを特徴とするメタクリル系樹脂成形物品の製造方法により達成される。

## 問題点を解決するための手段

本発明における樹脂原料(A)として使用される単量体としては、アルキルメタクリレート単独あるいはアルキルメタクリレートおよびこれと共重合し得る $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体との混合物がある。このような単量体混合物の場合には、アルキルメタクリレートが50モル%以上であることが望ましく、また60モル%以上であることが好ましい。アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート等があるが、メチルメタクリレートが特に好ましい。

共重合性単量体としては、主成分として使用されるアルキルメタクリレート(例えばメチルメタクリレート)以外の他のアルキルメタクリレート(例えば上記アルキルメタクリレートや2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレ

ート、シクロヘキシルメタクリレート等)、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等のアルキルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ネオジム、アクリル酸鉛、アクリル酸ホウ素等のアクリル酸塩、メタクリル酸ネオジム、メタクリル酸鉛、メタクリル酸ホウ素等のメタク

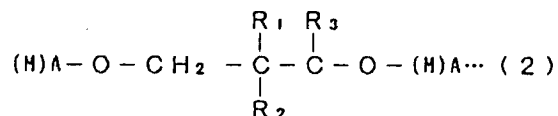
リル酸塩、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸等がある。

また、前記アルキルメタクリレートまたはアルキルメタクリレートを主成分とする単量体混合物の重合体を含有するシラップとしては、一般に25℃で1~20,000センチポイズの粘度を有し、かつ3~40重量%、好ましくは6~20重量%の重合体を含有する単量体溶液である。

本発明において使用される架橋剤(B)としては分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有し、前記(メタ)アクリロイル基の間に存在する原子数が10以下である単量体であり、好ましくは下式(1)~(3)

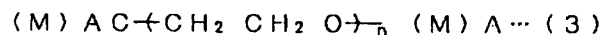


(ここでnは3~6の整数であり、MAはメタクリロイル基を表わす。)



(ここでR<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはCH<sub>2</sub>OHの基を、R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>、

$\overset{\overset{R_4}{|}}{CH_2OOC} = CH_2$  (R<sub>4</sub>はH、CH<sub>3</sub>の基を表わす)、またはCH<sub>2</sub>OHの基を、R<sub>3</sub>はH、CH<sub>3</sub>の基をそれぞれ表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同時に水素ではなく、(M)Aはメタクリロイル基またはアクリロイル基を表わす。)



(ここでnは1または2である。)

で表わされる単量体である。

これらの単量体の具体的な例示としては、

- 1, 3-プロピレングリコールジメタクリレート、
- 1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、
- 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、
- 1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、

ジメチロールエタンジメタクリレート、1, 1-ジメチロールプロパンジメタクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジメタクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

これらの架橋剤(B)の使用量は、前記樹脂原料(A) 100重量部に対して2~250重量部、好ましくは4~150重量部である。すなわち、2重量部未満では最終的に得られる成形物の耐熱性の向上が認められず、一方、250重量部を越えと最終的に得られる成形物が脆弱で実用に耐えない。

本発明によるメタクリル系樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を重合開始剤の存在下に加熱することにより重合させ、該混合物中に存在する単量体の全量が反応するこ

ることができる。

重合開始剤としては、種々のものが使用できるが、低温活性重合開始剤と高温度活性重合開始剤とを併用すれば、前記ゲル状部分重合体の生成反応を低温活性重合開始剤の作用により行なわせ、ついでこのようにして得られるゲル状成形材料をさらに加熱して所望の物品に成形する際、前記高温活性重合開始剤の作用により行なうことができる。しかしながら、高温活性開始剤または低温活性開始剤のいずれか一方の重合開始剤のみ使用も可能である。

低温活性重合開始剤としては、例えば10時間半減期を得るための分解温度が50℃以下の過酸化物およびアゾ化合物ラジカル重合開始剤がよい。この成形材料の保存安定性を高める上で、成形材料を得るための重合過程で低温活性重合開始剤は、できるだけ消失することが好ましいので、前記分解温度は26~45℃が好ましく、特に26~41℃が好ましい。また、前記低温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に

となくその一部分が反応した段階で反応を停止することにより得られるゲル状の部分重合体よりなるものである。

この場合、ゲル状部分重合体であるメタクリル系樹脂成形材料中に存在する重合体の含有率は(A)アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびこれらの部分重合体よりなる群から選ばれた樹脂原料4および(B)架橋剤の混合物中の重合体含有率よりも4~65重量%増加した値で、かつ80重量%を越えず、好ましくは10~65重量%増加した値でかつ80重量%を越えず、最も好ましくは20~65重量%増加した値でかつ80重量%を越えない範囲である。前記の重合体含有率の値が4重量%に満たない場合は生成物がゲル状を呈さず、取り扱いが不便であり、65%増加した値または80%の上限を越える場合は成形時に良好な流動を示さず、ともに本発明の目的に沿わない。

部分重合体中の重合体含率は抽出法により求め

対して、0.002~1重量%、好ましくは0.005~0.1重量%使用される。

このような低温活性重合開始剤としては、例えば(I)アセチルシクロヘキシルスホニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、(II)ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ-(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、(III)ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは(I)および(II)のグループに属する化合物であり、特に好ましくは(I)のグループに属する

化合物である。

高温活性重合開始剤としては、分解温度が60～220℃の過酸化物等の重合開始剤が好ましく、成形サイクルを向上し、保存安定性を保つためには90～170℃、さらに好ましくは120～170℃の分解温度を有する重合開始剤である。また、前記高温活性重合開始剤の使用量は、樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.02～2.0重量%、好ましくは0.05～2.0重量%使用される。

このような高温活性重合開始剤としては、例えば(IV) *t*-ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1, 1, 2, 2-テトラフェニル-1, 2

ドロパーオキシド、*m*-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、オクタノイルパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、サクシニクアシッドパーオキシド、アセチルパーオキシド、1, 1'-アソビス(シクロヘキサン1-カーボニトリル)等があり、これらのうち、好ましくは(IV)および(V)のグループに属する化合物であり、特に好ましくは(IV)のグループに属する化合物である。

前記のように、本発明によるメタクリル樹脂成形材料は、前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱して重合させる。この重合反応は10～80℃、好ましくは35～65℃の温度で10～200分間、好ましくは20～150分間行なわれる。しかして、低温活性および高温活性の両重合開始剤を併用する場合には、低温

-エタンジオール、(V) 1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシマレックアシッド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、(VI) *t*-ブチルハイ

活性重合開始剤はほぼ全量消費されるが高温活性重合開始剤は、前記反応温度では分解せずにそのまま残留しているので、該成形材料を使用しての成形反応時に消費される。

本発明によれば急冷などにより重合反応を停止することにより、所望重合率のゲル状部分重合物を得ることができるが、さらに本発明によれば前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との混合物を前記重合開始剤の存在下に加熱重合させるに当り、特定の調節剤の特定量を添加することにより、更に容易に所望重合率のゲル状重合体であるメタクリル系成形材料を得ることができる。このような特定の調節剤としては1, 4(8)-*p*-メンタジエン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-オクタトリエン、1, 4-*p*-メンタジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、および $\alpha$ -メチルスチレン二量体がある。

このような調節剤は前記樹脂原料(A)と架橋剤(B)との合計量に対して0.0001～0.5重量%、好ましくは0.001～0.2重量%最も好ましく

は 0.005～0.1%の範囲で使用することができる。調節剤の添加量が 0.0001 重量%に満たない場合は本発明の調節効果が発揮されず、添加量が 0.5 重量%を越える場合は所望重合率に到達することができない。

本発明の方法によれば所望の重合率は前記調節剤の量、低温活性ラジカル重合開始剤の量、重合温度を選ぶことによって調整することができる。すなわち、低温活性開始剤の量を減少させるにしたがって、低重合率のところで重合速度が著るしく緩やかとなる。また、調節剤の量を多く用いるほど調節剤を使用しない場合に比べて低い重合率で重合速度が緩やかとなり、かつ、そこに到達する時間も長くなる。また重合温度が低いほど、同一調合組成ではより低重合率で重合速度が緩慢になる。

本発明の方法によれば重合の途中で急冷による重合反応の停止あるいは重合開始剤の減少による重合速度の緩慢化により所望重合率のゲル状重合体を得ることができるが、本発明の第2の方法

ド、ブロック、ペレットなど任意の形状で取り扱うことができる。さらに常温または高められた温度で剪断応力を与えることにより流動するので鋳込み重合では達成できない複雑な形状の製品を得ることができる。特に、前記メタクリル系成形材料が平均粒径5mm以下、好ましくは2mm以下に破碎されている場合には、射出成形法、圧縮成形法等により成形を行なう際に、僅かな剪断応力を与えるのみで極めて安定した流動性を示し、所定の形状へと流動して金型通りの成形品を得ることができる。

本発明に適用される射出成形法または圧縮成形法または移送成形法としては、それぞれその目的の公知の機器を適用することができる。成形すべき物品の金型形状、使用される成形材料の物性により、操作条件は90～180℃、好ましくは100～150℃の温度、成形圧力は20kg/cm<sup>2</sup>から500kg/cm<sup>2</sup>、成形時間は1～30分間、好ましくは2～15分間の範囲選定することができる。この発明で使用する成形材料は重合に伴ない体積を減少するの

によれば、より簡単な操作で、再現性よく所望重合率のゲル状部分重合体を得ることができ、さらに、保存安定性のよいゲル状部分重合体を得ることができる。

なお、前記部分架橋によるゲル状成形反応の重合前の原料混合物中には、必要により連鎖移動剤、着色剤、充填剤等の添加剤または他の樹脂を配合することができる。例えば連鎖移動剤としては、アルキルの炭素数11～12のn-アルキルおよびt-アルキルメルカプタン、チオグリコール酸、アルキルの炭素数は11～8のチオグリコール酸アルキルエステル等がある。また、着色剤としては、通常の染料料がいずれも使用できる。さらに、充填剤としては、ガラス繊維、炭酸カルシウム、酸化メチル、水酸化アルミニウム、粒子状カーボン、カーボン繊維、マイカフレーク、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化スズなどがある。

本発明によるメタクリル系成形材料はバット状、形状保持性を有しているので、シート、ロッ

で、使用する金型には、体積収縮に伴ってキャビティの体積を厚み方向に減少させ得る構造であることが好ましい。

つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例において、部分重合体の重合体含有率の測定は次の方法で行なった。

ソックスレー抽出器にハイドロキノンモノメチルエーテルを1,000ppm添加溶解したジクロロメタン 150mlを入れ、抽出用円筒濾紙の中に、前記のゲル状重合体15gを細片状にして入れて、50℃に保たれた恒温水槽中で20時間還流抽出を行い、抽出後、抽出流を1,200mlのメタノール中に入れ、ポリマーを分離し、濾紙中のポリマー分と合わせて、55℃で恒量になるまで減圧乾燥し、重合体の重量を求める。

また、実施例で使用する略号は次のとおりである。

PCND クミルパーオキシネオデカノエート  
V-70 2, 2'-アソビス(4-メトキシ

	- 2, 4 - ジメチルバレロニトリル)
P B I B	ターシャリ - プチル パーオキシソブチレート
B P	1, 1, 2, 2 - テトラフェニル - 1, 2 - エタンジオール
P B D	ジ - t - プチルパーオキサイド
B C	2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ジフェニルブタン
V - 40	1, 1' アソビス (シクロヘキサン - 1 - カーボニトリル)

## 実施例 1

平均重合度約 8,000 のポリメタクリル酸メチルを 10 重量% (以下%と記す) 含むメタクリル酸メチルシラップ 80 重量部 (以下、「部」と記す)、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 部を混合し、この混合物に対して PCND 0.005%、PBD 0.2%、BC 0.01%、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.01% を添加し、2 枚のガラス板で間隔 10mm になるように組立てられたセルに注入し、あらかじめ 60℃ に調節された恒温水槽にセ

注入し、あらかじめ 55℃ に調節された恒温水槽にセルを投入し、1 時間 15 分重合し、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は 15.5% であった。このゲル状部分重合体 245g を実施例 1 と同一金型に投入し、金型温度 120℃ で初圧 20kg/cm<sup>2</sup> で 120 秒かけた後、圧力を 65kg/cm<sup>2</sup> に上昇させ、30 分間保圧し金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみたし、板厚 6mm の金型通りの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃ で 10 時間加熱し、実施例 1 と同様の測定方法により全光線透過率と熱変形温度を測定したところ、それぞれ 92.7% および 141℃ であった。

## 実施例 3

平均重合度約 13,000 の PMMA を 9% 含むメタクリル酸メチルシラップ 80 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 部の混合液体に対し、PCND 0.0025%、PBD 0.2%、BC 0.01% を混合溶解し、2 枚のガラス板で間隔 5mm になるように組立てられたセルに注入し、あらかじめ

セルを投入し、2.5 時間重合させた後取り出し、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は 32.5% であった。このゲル状部分重合体 325g を第 1 図に示す成形品形状を得ることのできる、押込み可能な金型内に投入し、金型温度 130℃ で初圧 20kg/cm<sup>2</sup>、120 秒かけた後、圧力を 85kg/cm<sup>2</sup> に上げて 20 分間保圧し金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみたし、板厚 8mm 金型通りの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃ で 10 時間加熱した、JIS K 7105 により全光線透過率は 92.5% と非常に透明性に優れ、かつこの試験片の ASTM D 648 に基づく熱変形温度は 142℃ であった。

## 実施例 2

MMA モノマー 80 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 部の混合液体に対し、PCND 0.005%、PBO 0.1%、1, 4 (8) - p - メンタジエン 0.01% を混合溶解し、2 枚のガラス板で間隔 5mm になるように組立てられたセルに

60℃ に調節された恒温水槽にセルを投入し、2.5 時間重合し、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は 62.5% であった。このゲル状部分重合体を実施例 1 と同一の金型に 325g 投入し、金型温度 140℃ で初圧 45kg/cm<sup>2</sup> で 90 秒かけた後、圧力を 85kg/cm<sup>2</sup> に上昇させて 15 分間保圧し金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみたし、板厚 8mm の金型通りの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃ で 8 時間加熱し、実施例 1 と同様の測定方法により全光線透過率と熱変形温度を測定したところ、それぞれ 92.6% および 138℃ であった。

## 実施例 4

平均重合度約 12,000 のポリメタクリル酸メチルを 12% 含むメタクリル酸メチルシラップ 80 部にネオペンチルグリコールジメタクリレート 20 部の混合液体に対し、V-70 0.003%、カヤエステル HTP-65W (商品名、化薬ヌーリー (株) 製の開始剤) 0.05%、PH-22 (商品名、日本



油脂(株)製の開始剤) 0.1%、PBD 0.3%、1, 4(8)-p-メンタジエン 0.008%を混合溶解し、2枚のガラス板で間隔5mmになるように組立てられたセルに注入し、あらかじめ55℃に調節された恒温水槽にセルを投入し、2.5時間重合し、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は30%であった。このゲル状部分重合体200gを実施例1と同一の金型に投入し、金型温度 130℃で初圧20kg/cm<sup>2</sup>で60秒かけた後、圧力を 150kg/cm<sup>2</sup>に上昇させて5分間保圧し金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみたし、板厚5mmの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃で10時間加熱し、実施例1と同様の測定方法により全光線透過率と熱変形温度を測定したところ、それぞれ92.5%および 140℃であった。

#### 実施例5

平均重合度約 8,000のポリメタクリル酸メチルを9%含むメタクリル酸メチルシラップ90部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部の混

ND 0.005%、PBD 0.2%、1, 4(8)-p-メンタジエン 0.008%を混合溶解してあらかじめ60℃に調節された恒温水槽にセルを投入し、1時間重合し、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は25%であった。このゲル状部分重合体を第2図に示す箱型の成形品を得る金型内に120g投入し、金型温度 130℃で初圧20kg/cm<sup>2</sup>で 1.5分間保圧した後さらに150kg/cm<sup>2</sup>に上昇させて、20分間保圧した後、金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみたし、平均板厚4mmの透明な金型どうりの成形品を得た。得られた成形品を 130℃で10時間加熱した後、実施例1と同様の測定方法により全光線透過率と熱変形温度を測定したところ、それぞれ92.5%および 136℃であった。

#### 実施例7

実施例1のゲル状部分重合体を実施例6の金型内に120g投入し、金型温度 120℃で初圧20kg/cm<sup>2</sup>で2分間保圧した後、金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみた

合液体に、PCND 0.005%、PBD 0.3%、1, 4(8)-p-メンタジエン 0.01%を混合溶解し、2枚のガラス板で間隔10mmになるように組立てられたセルに注入し、あらかじめ60℃に調節された恒温水槽にセルを投入し、2.5時間重合し、ゲル状部分重合体を得た。ゲル状部分重合体の重合体含有率は38%であった。このゲル状部分重合体を実施例1と同一の金型内に325g投入し、金型温度 120℃で初圧20kg/cm<sup>2</sup>で2分間保圧した後、さらに 100kg/cm<sup>2</sup>まで圧力を上昇させ20分間保圧し金型を開いて成形品を取り出した。ゲル状重合体は金型の空間部全体をみたし、板厚8mmの透明な成形品が得られた。得られた成形品を 130℃で10時間加熱した後、実施例1と同様の測定方法により全光線透過率と熱変形温度を測定したところ、それぞれ92.8%および 123℃であった。

#### 実施例6

平均重合度約 850のPMMAを36%含むメタクリル酸メチルシラップ80部、トリメチロールプロパントリメタクリレート20部の混合液体に、PC

し、平均板厚約4mmの透明な金型どうりの成形品を得た。

#### 実施例8

実施例1のシラップ80部、エチレングリコールジメタクリレート20部の混合液体に対し、PCND 0.05%、PBD 0.2%、1, 4(8)-p-メンタジエン 0.008%を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で1時間重合してゲル状部分重合体を取り出した。このものは重合体含有率が18.2%ゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を120g計量して、実施例6と同一の金型を用いて圧縮成形を行った。金型温度 135℃で初圧20kg/cm<sup>2</sup>を30秒かけ、その後圧力を上昇させ 100kg/cm<sup>2</sup>で8分間保持し、金型温度を 110℃に下げて取り出した。ゲル状部分重合体は金型の空間部全体を満し、金型どうりの成形品が得られた。

#### 実施例9

MMAモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、1, 4(8)-p-メン

タジエン 0.01 部、PCND 0.0038 部、PBD 0.2部を溶解混合し、間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で 1.5時間重合した後取出した。このものは重合体含有率4%のきわめて軟いゲル状部分重合体であった。

このゲル状部分重合体を実施例6の金型を用いて圧縮成形を行なった。金型温度 130℃で初圧10 kg/cm<sup>2</sup> を1分かけた後、圧力を上昇させ 100kg/cm<sup>2</sup> で35分間保持し、金型温度 110℃に下げて取出した。ゲル状部分重合体は流動し、金型どうりの透明な成形品が得られた。

#### 実施例10

熱硬化性樹脂用射出成形機（最大型締力100ton、最大射出力2,000kg/cm<sup>2</sup>）に、第3図に示す形状の成形品を得る押込み可能な金型を取り付け、実施例1の材料をプランジャー付フィードホッパー内に供給し、材料をプランジャーで加圧しながらシリンダー温度は室温でスクリーンを回転させて130g計量し、射出圧力 700kg/cm<sup>2</sup>、9.0秒で射出完了した後、キャビティー内を密閉し、金型温度

130℃で30秒放置した後、成形圧力38kg/cm<sup>2</sup>の圧力で15秒間保圧し、さらに15秒間75kg/cm<sup>2</sup>で保圧し、次いで 150kg/cm<sup>2</sup>にあげ15分間保圧し金型を開放し成形品を取り出した。部分ゲル重合体は射出金型のスプルー、ランナーおよびゲート内に流れ、キャビティー内部を満し、平均板厚約4mmの金型どうりの透明な成形品が得られた。

#### 実施例11

実施例1と同一処方および同一方法により重合時間だけ短縮して、重合体含有率19%のゲル状部分重合体を得た。これを実施例10と同一成形機、フィードホッパーでスクリーンを回転して130g計量し、射出圧力 700kg/cm<sup>2</sup>、3.3秒で射出完了した後、キャビティー内を密閉し、金型温度 130℃で30秒放置した後、30秒間で75kg/cm<sup>2</sup>の成形圧に直線的に上昇させた後、成形圧力 150kg/cm<sup>2</sup>で15分間保圧した。金型を開いて成形品を取り出したところ、ゲル状部分重合体はキャビティー内を満し重合硬化し、平均板厚約4mmの金型どうりの透明な成形品が得られた。

#### 実施例12

実施例10の金型をポット式トランスファー成形機（最大型締力100ton、最大射出圧力 1,650kg/cm<sup>2</sup>）に取り付け、ポット部を冷却水により40℃に冷却する通水溝を設けた。このポット部に実施例1の材料を130g充填し、射出圧 700kg/cm<sup>2</sup>で8秒でキャビティー内へ材料を充填させた後、金型温度 130℃で初圧20kg/cm<sup>2</sup>で30秒放置した後、圧力を50kg/cm<sup>2</sup>に上昇し、30秒保圧した。次いで30秒で直線的に 150kg/cm<sup>2</sup>に上昇させ17分間保圧した後金型を開いて成形品を取り出したところ金型どうりの透明な成形品が得られた。

#### 比較例1

MMHモノマー80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、PCND 0.004%、PBD 0.2%、BC 0.01%を混合溶解し間隔10mmのガラスセルに注入し、60℃で3時間重合した後取出した。このものは重合体含有率85.4%であった。

実施例1の金型を用いて、金型温度 135℃で圧力140kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形を行なったが、この部分

重合体は流動せず、7分後に取出したところ全体が細かい砂粒大に粉碎されており、成形品は得られなかった。

#### 比較例2

実施例3で1,4(8)-p-メンタジエンを0.55%添加して重合としたところ、ゲル状部分重合体はできたが、平板金型を用いて 130℃で圧縮した際硬化せず、初圧20kg/cm<sup>2</sup>を3分かけた後、圧力を上げたところ、大部分が流出して溢れた。10分後取出したところ薄いシートが得られたが、未硬化であった。

#### 比較例3

実施例4のシラップ80部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート20部、PCND 0.004%、PBD 0.2部を混合溶解し、間隔5mmのガラスセルに注入し、60℃で2時間重合した後取り出した。このものの重合体含有率は74%であった。実施例1の金型を用いて金型温度 135℃で圧力140kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形を行なったがこの部分重合体は流動せず、14分後に取出したところ、金型全体に樹脂

が満たされず、細かい亀裂が一面にみられる不完全な成形品であった。

#### 比較例 4

比較例 3 の部分重合体を実施例 10 同様に射出成形を行うことを試みたが、スクリー回転中シリンダー内の材料が重合硬化を始め射出によって金型キャビティー内への材料の充填が出来なかった。

#### 発明の効果

以上述べたように、本発明は、(A) アルキルメタクリレート単量体、アルキルメタクリレートを主成分とする $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体混合物およびその重合体を含有するシラップよりなる群から選ばれた樹脂原料および(B) 該樹脂原料 100重量部当たり 2～250重量部の架橋剤よりなる混合物を部分的に重合させて全重合体含有量が80重量%を越えない範囲で重合体の含有率を前記混合物中の重合体含有率よりも4～65重量%増加させた部分架橋ゲル状重合体よりなるメタクリル系樹脂成形材料を射出成形法または圧縮成形

法または移送成形法により成形することを特徴とするメタクリル系樹脂成形物品の製造方法であるから、鋳込み重合では達成できない複雑な形状の製品を得ることができる。特に前記成形材料はベトつかず、形状保持性を有しているので任意の形状に成形しているだけでなく、前記成形法によって成形するに際してさらに架橋するので、得られる成形品の耐熱性は高く、しかも透明性に優れている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法により成形された物品の一例を示す斜视图、第2図は本発明方法により成形された物品の他の例を示す部分破断斜视图であり、また第3図は本発明方法により成形された物品のさらに他の例を示す部分破断斜视图である。

特許出願人

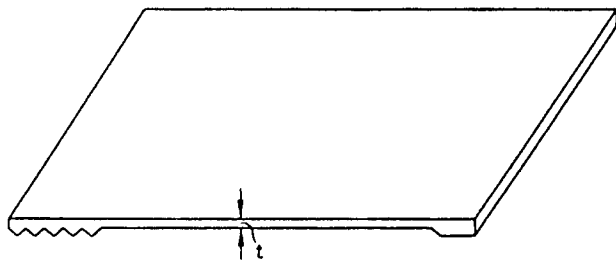
協和ガス化学工業株式会社

代理人 弁理士 八田 幹 雄

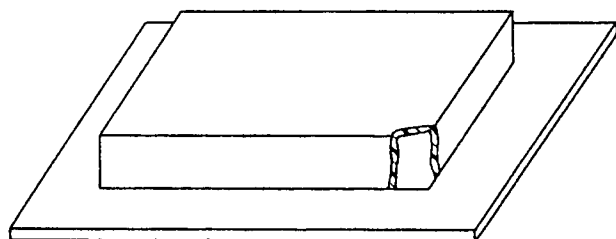


(図面中の数字は内容に変更なし)

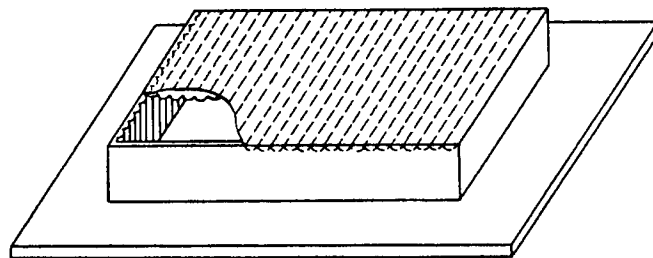
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup> C 08 F 2/02	識別記号 M A T	庁内整理番号 7102-4 J	
⑫ 発 明 者 松 丸 重 雄	大宮市大字高木字天神1480-2	協和ガス化学工業株式会 社大宮研究所内	
⑬ 発 明 者 望 月 明 廣	大宮市大字高木字天神1480-2	協和ガス化学工業株式会 社大宮研究所内	

手続補正書 (表式)

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿 昭和 61 年 2 月 6 日

1. 事件の表示  
昭和 60 年 特許願 第 216,152 号
2. 発明の名称  
メタクリル系樹脂成形物品の製造方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
住 所 東京都 中央区 日本橋 3 丁目 8 番 2 号  
名 称 協和ガス化学工業株式会社  
代表者 中 村 尚 夫
4. 代理人  
住 所 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアバレス二番町  
氏 名 (7234) 弁理士 八 田 幹 雄  
電 話 03-230-4766 番
5. 補正命令の日付  
昭和 61 年 1 月 8 日 (発送日: 昭和 61 年 1 月 28 日)
6. 補正の対象  
「図面」
7. 補正の内容  
「願書に最初に添付した第 1 ~ 3 図の浄書・別紙のとおり  
(内容に変更なし)」